

Über das 2,5-Diphenyl-3,4-Chinofuran
und
Über den optischen Nachweis der reversiblen
Bildung von cis-Indigofarbstoffen durch Belichtung

(Auszug)

Der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen
zur Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt von

GÜNTHER MARONDEL
aus Oppeln O./Schl.

Erlangen 1957

Erschienen in Chemische Berichte 89, 1454—1464 (1956).
Liebigs. Ann. Chem. 602, 228—232 (1957).

Diese Arbeit wurde in der Zeit vom November 1954 bis März 1957
ausgeführt im Institut für Organische Chemie der
Universität Erlangen.

Als Dissertation genehmigt von der
Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Erlangen.

Tag der mündlichen Prüfung: 27. November 1957.

Dekan: Universitätsprofessor Dr. R. Fleischmann.
Berichterstatter: Universitätsprofessor Dr. R. Pummerer.
Berichterstatter: Universitätsprofessor Dr. G. Hesse.

Rudolf Pummerer und Günther Marondel:

**Über 2.3-Dibenzoyl-hydrochinon und 2.5-Diphenyl-3.4-chinofuran,
IV. Mitteil.: über Diaroyl-hydrochinone**



206. Rudolf Pummerer und Günther Marondel: Über 2.3-Dibenzoyl-hydrochinon und 2.5-Diphenyl-3.4-chinofuran, IV. Mitteil.¹⁾
über Diaroylhydrochinone

[Aus dem Institut für organische Chemie der Universität Erlangen]
(Eingegangen am 27. Februar 1956)

2.5-Diphenyl-3.4-chinofuran wird von Acetanhydrid bzw. Benzoesäure-anhydrid und etwas konz. Schwefelsäure schon kalt bzw. bei mittlerer Temperatur zum Diacylderivat des 2.3-Dibenzoylhydrochinons aufgespalten. Der Dimethyläther der letzteren Verbindung zeigt in konz. Schwefelsäure dieselbe tiefblaue Farbreaktion und analoges Spektrum wie Chinofuran, ohne verändert zu werden. Der Bau der blauen Salze wird diskutiert.

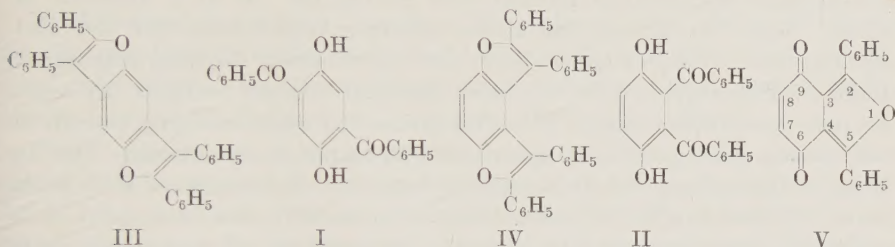
A. Darstellung von 2.5-Diphenyl-3.4-chinofuran

O. Dischendorfer²⁾ hat die Gewinnung von 2.5- und 2.3-Dibenzoylhydrochinon (I bzw. II) durch Kondensation von Benzoin mit Hydrochinon mittels 73-proz. Schwefelsäure beschrieben, wobei zunächst lineares (III) und angulares (IV) Benzo-difuran entstehen, das lineare Derivat als Hauptprodukt. Durch oxydative Spaltung der beiden Furanringe mit Chromsäure entstehen dann die Dibenzoate des 2.5- und 2.3-Dibenzoylhydrochinons. Das 2.3-Dibenzoylhydrochinon geht, wie R. Pummerer und E. Singer fanden, mit konz. Schwefelsäure in 2.5-Diphenyl-3.4-chinofuran (V) über (II. Mitteil.¹⁾). Die Ausbeute an 2.3-Dibenzoylhydrochinon ist bei dem obigen Verfahren sehr bescheiden, die des daraus gewinnbaren reinen Chinofurans nach unserem

¹⁾ I. Mitteil.: R. Pummerer u. E. Buchta, Ber. dtsch. chem. Ges. **69**, 101 [1936]; II. Mitteil.: R. Pummerer, E. Buchta, E. Deimler u. E. Singer, ebenda **75**, 1976 [1942]; III. Mitteil.: R. Pummerer, E. Buchta, E. Deimler, Chem. Ber. **84**, 583 [1947]. Die in der IV. Mitteil. geschilderten Versuche schließen sich an die von R. Pummerer u. E. Singer in der II. Mitteil., S. 1986, beschriebenen an. Diplomarbeit G. Marondel, Erlangen 1955.

²⁾ Mh. Chem. **66**, 201 [1935].

neuen verbesserten Verfahren (s. u.) etwa 2,4 % des eingesetzten Benzoin-gewichts (3,4 % d. Th.), doppelt soviel als früher.



O. Dischendorfer und W. Limontschew haben später³⁾ ein anderes Verfahren zur Kondensation von Benzoin mit Hydrochinon mitgeteilt, bei dem Borsäure-anhydrid als wasserentziehendes Mittel empfohlen wird. Unsere Hoffnung, damit vielleicht leichter zum 2,5-Diphenyl-3,4-chinofuran zu kommen, hat sich leider nicht erfüllt. Denn hier scheint sich die 2,3-Dibenzoyl-Verbindung kaum in Spuren zu bilden, während die 2,5-Verbindung in sehr guter Ausbeute entsteht. Weder konnten wir nach dem Trennungsverfahren der beiden Autoren mit 100-proz. Ameisensäure 2,3-Dibenzoyl-hydrochinon-dibenzoat aus dem Rohprodukt isolieren, noch gelang es, nach unserer Arbeitsweise aus dem oxydierten Rohgemisch mit konz. Schwefelsäure Diphenyl-chinofuran zu erhalten. Da Dischendorfer und Limontschew offenbar auch beim Borsäure-anhydrid-Verfahren 2,3-Dibenzoyl-hydrochinon gewonnen haben, ist es unklar, ob der Unterschied der Ergebnisse in der Qualität des Borsäure-anhydrids oder sonst in einem geringfügigen Unterschied der Arbeitsweise liegt, der in der Veröffentlichung der genannten Autoren nicht mit größter Genauigkeit niedergelegt ist. Wir haben Versuche mit 4 Präparaten von Borsäure-anhydrid bei immer negativem Ergebnis bezüglich der 2,3-Verbindung durchgeführt (s. Versuchsteil).

Deshalb mußten wir wieder auf das ältere Verfahren von O. Dischendorfer mit 75-proz. Schwefelsäure zurückgreifen. Wir konnten das Gemisch von 2,3- und 2,5-Dibenzoyl-hydrochinon-dibenzoat jetzt durch eine Verbesserung unseres früheren Verfahrens, nämlich 1stdg. Umsetzung mit konz. Schwefelsäure bei -15° , vorteilhafter auf Diphenylchinofuran verarbeiten. Das in weit überwiegender Menge entstehende 2,5-Dibenzoyl-hydrochinon-dibenzoat läßt sich so völlig verseifen und nachher durch Lauge vom Diphenylchinofuran trennen.

B. Aufspaltung von Diphenylchinofuran mit Säureanhydrid und Schwefelsäure

1. mit Acetanhydrid und Schwefelsäure

R. Pummerer und E. Singer¹⁾ hatten mit Acetanhydrid und einem Tropfen konz. Schwefelsäure beim mehrstündigen Kochen ein Produkt vom

³⁾ Mh. Chem. 80, 58 [1949].

Schmp. 203° erhalten*). Inzwischen hat W. Limontschew diesen Versuch wiederholt⁴⁾ und dabei nicht das obige Produkt vom Schmp. 203°, sondern 2.3-Dibenzoyl-hydrochinon-diacetat vom Schmp. 167° in 15 % Ausbeute erhalten. Seine Vermutung, daß unsere Substanz vom Schmp. 203° ihre Entstehung einer Verunreinigung des früher verwendeten Diphenylchinofurans durch 2.5-Dibenzoyl-hydrochinon oder dessen Dibenzoat verdankt, ist wegen des nahe übereinstimmenden Schmelzpunktes und auch deswegen zutreffend, weil sie aus dem nach A. dargestellten Chinofuran nicht entsteht. Bei der früheren Darstellung von Diphenylchinofuran mit Schwefelsäure blieb leicht etwas 2.5-Dibenzoyl-hydrochinon-dibenzoat unverseift, das auch durch 4–5-maliges Umkristallisieren nur schwierig zu entfernen ist, wenn man nicht das Lösungsmittel wiederholt wechselt.

Dasselbe Ausgangsmaterial lieferte damals geringe Mengen eines Stoffes vom Schmp. 228°, die jedenfalls 2.5-Dibenzoyl-hydrochinon-dibenzoat waren, während wir jetzt übereinstimmend mit Limontschew feststellten, daß reinstes Chinofuran beim 2stdg. Kochen mit Benzoylchlorid in trockenem reinem Pyridin keine Verbindung vom Schmp. 228° liefert, sondern unverändert bleibt und auch nicht die von Limontschew beobachteten braunen Schmierien gibt.

Wir haben neuerdings gefunden, daß unsere frühere, auch von Limontschew benützte Arbeitsweise zur Aufspaltung von Diphenylchinofuran sehr wenig vorteilhaft ist. Viel bequemer und ergiebiger läßt es sich in der Kälte mit Acetanhydrid und einigen Tropfen Schwefelsäure zum Diacetat des 2.3-Dibenzoyl-hydrochinons aufspalten. Jeder Tropfen Schwefelsäure ruft eine Farbvertiefung der goldgelben Lösung nach Braunrot hervor, solange noch Diphenylchinofuran in der Acetanhydridlösung vorhanden ist. (Näheres im Versuchsteil.) Dabei handelt es sich wahrscheinlich um eine nicht ganz vollständig verlaufende Aufspaltungsreaktion, da etwas hellorange Farbe immer bestehen bleibt und eine kleine Menge unverändertes Chinofuran immer im Diacetat vorhanden ist. Auch färbt sich farbloses Diacetat in Acetanhydrid + 1 Tropfen Schwefelsäure hellorange. Die Ausbeute an reinem Diacetat beträgt nach mehrfachem Umkristallisieren 60 % d. Theorie. Vierstündiges Kochen mit Acetanhydrid allein sowie Überleiten von Chlorwasserstoff verändert das Chinofuran nicht.

2. mit Benzoessäure-anhydrid und Schwefelsäure

In analoger Weise läßt sich Diphenylchinofuran in geschmolzenem Benzoesäure-anhydrid mit etwas Schwefelsäure in wenigen Minuten zum Dibenzoat des 2.3-Dibenzoyl-hydrochinons aufspalten. Nach 2maligem Umkristallisieren liegt der Schmelzpunkt richtig bei 176°, die Ausbeute bei 54 %.

Bei den Aufspaltungen mit Säureanhydriden läßt sich die konz. Schwefelsäure durch 60-proz. Überchlorsäure ersetzen.

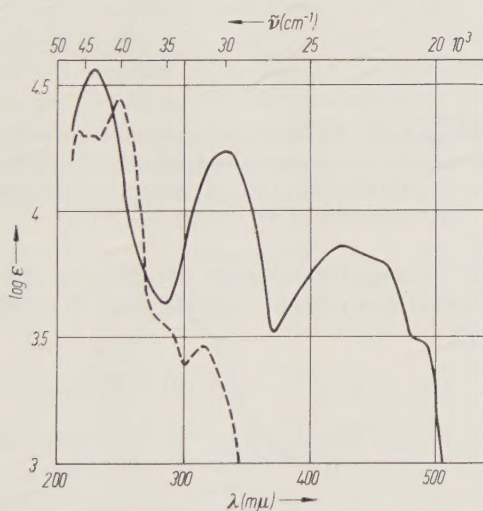
*) Wegen plötzlicher Einberufung von Dr. Singer zur Truppe konnte es nicht mehr näher untersucht werden. Auch die Wiederaufnahme der Arbeit unterblieb nach Kriegsende, da Dr. Singer leider im Jahr 1945 in einem Gefangenenlager bei Darmstadt gestorben ist.

⁴⁾ Chem. Ber. 86, 1362 [1953].

C. 2.3-Dibenzoyl-hydrochinon-dimethyläther und die Absorptionsspektren

2.3-Dibenzoyl-hydrochinon wurde in Natronlauge unter Stickstoff bei 60 bis 65° mit Dimethylsulfat methyliert. Die farblose Substanz löst sich in konz. Schwefelsäure bei Raumtemperatur mit tiefblauer Farbe, deutlich tiefer als der blauviolette Farbton der Lösung des Diphenylchinofurans.

Der Vergleich der Absorptionsspektren des 2.5-Diphenyl-3.4-chinofurans und des 2.3-Dibenzoyl-hydrochinon-dimethyläthers (Abbild. 1) zeigt in Cyclohexan, wie zu erwarten, bedeutende Unterschiede. Die Absorption des Chinofurans ähnelt sehr der des Benzochinons und 1.4-Naphthochinons⁵⁾. Dagegen

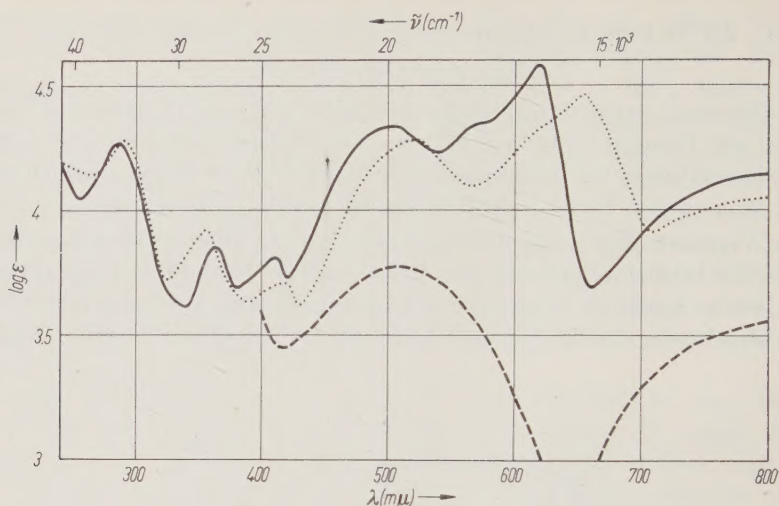


Abbild. 1

Absorptionsspektren in Cyclohexan von 2.5-Diphenyl-3.4-chinofuran (V) ($2 \cdot 10 \cdot 10^{-5} m$) (—) und von 2.3-Dibenzoyl-hydrochinon-dimethyläther ($1.65 \cdot 10^{-5} m$) (----)

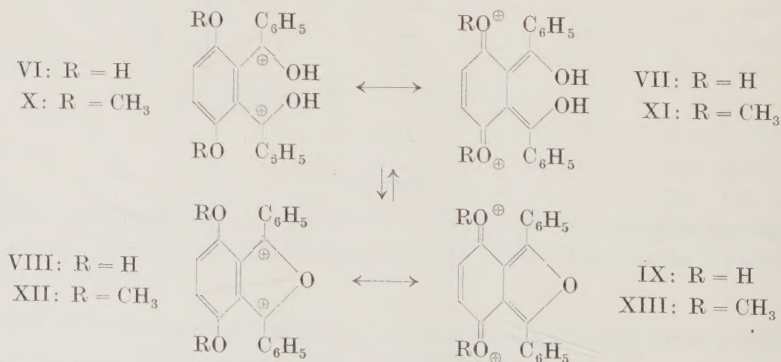
erweisen sich die Absorptionskurven der beiden Substanzen in konz. Schwefelsäure als ganz nahe verwandt (Abbild. 2), nur bei einigen Banden des 2.3-Dibenzoyl-hydrochinon-dimethyläthers zeigt sich im sichtbaren Gebiet eine geringe Verschiebung nach längeren Wellen. Dieses Ergebnis zwingt zu einer analogen Formulierung der beiden Lösungen in konz. Schwefelsäure. Diphenylchinofuran wie 2.3-Dibenzoyl-hydrochinon-dimethyläther scheiden sich aus der Lösung in konz. Schwefelsäure beim Eingießen in Wasser völlig unverändert wieder ab, es findet keine Abspaltung von Methanol statt.

⁵⁾ Vergl. dazu E. A. Braude, J. chem. Soc. [London] 1945, 490; A. K. Macbeth, J. R. Price u. F. L. Winzor, ebenda 1935, 327.



Abbild. 2. Absorptionsspektren von 2,5-Diphenyl-3,4-chinofuran (V) in konz. Schwefelsäure ($1.70 \cdot 10^{-5} m$) (—), mit überschüss. Zinn(IV)-chlorid in Toluol ($3.53 \cdot 10^{-5} m$) (----) und von 2,3-Dibenzoyl-hydrochinon-dimethyläther in konz. Schwefelsäure ($1.49 \cdot 10^{-5} m$) (.....)

Pummerer und Singer formulierten die Bildung des Diphenylchinofurans aus 2,3-Dibenzoyl-hydrochinon mittels konz. Schwefelsäure über folgende Sulfate (VI–IX).



(Überall sind zwei $\text{HSO}_4^\ominus$ Anionen zu ergänzen.)

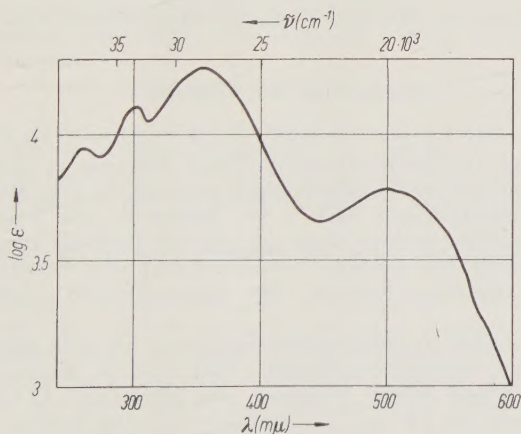
Das mesomere Sulfat (VIII $\leftrightarrow$ IX) kann bei der Hydrolyse Diphenylchinofuran geben, die Mesomerie kann die Ursache der tiefen Farbe sein. Das Chinofuran kann man als einen Verwandten des Dichinoyls betrachten, dessen Derivate (Tri- und Tetroxim) ebenfalls braungelb sind^{5a)}.

Im Falle der Dimethoxyverbindung bildet sich wahrscheinlich in analoger Weise primär das doppelte Carboniumion X, das mit dem Oxonium-

^{5a)} Beilstein, IV. Aufl., Bd. 7, S. 886.

ion XI in Mesomerie steht. Durch Wasser-Abspaltung bzw. -Wiederaufnahme können diese beiden Formen wohl im Gleichgewicht mit den mesomeren Zuständen XII und XIII stehen. Die Analogie mit den Formeln VIII und IX ist dann vollständig. Die Ähnlichkeit der Absorptionskurven des Diphenylchinofurans und des 2.3-Dibenzoyl-hydrochinon-dimethyläthers in konz. Schwefelsäure ist mit der Annahme der Formeln XII und XIII gut erklärt.

Man kann weiterhin annehmen, daß in der Lösung nicht nur diese Disulfate, sondern vielleicht unter Mitwirkung der Hydroxylgruppen von X und XI auch Tri- und Tetra-sulfate bzw. entsprechende Ester vorhanden sind. Denn daß die freien 1.4-ständigen Hydroxylgruppen von X und XI in Gegenwart von konz. Schwefelsäure nicht verestert werden sollten, ist unwahrscheinlich. Umgekehrt wissen wir (s. oben S. 1455), wie leicht Schwefelsäure in Acetanhydrid den Ring des Chinofurans sehr weitgehend aufspaltet. Deswegen liegt die Existenz von Schwefelsäureestern der Carbinolgruppen von X und XI, die im Gleichgewicht mit den Chinofuransalzen XII und XIII stehen könnten, durchaus im Bereich der Möglichkeit. Den letzteren Formeln kommt aber schon deshalb höhere Bedeutung zu, weil sie die tiefblaue Farbe gegenüber der nur roten des 2.5-Dibenzoyl-hydrochinons in Schwefelsäure gut erklären. Dessen Absorption in Schwefelsäurelösung (Abbild. 3) weicht von den zwei



Abbild. 3. Absorptionsspektrum von 2.5-Dibenzoyl-hydrochinon (I) in konz. Schwefelsäure ($1.96 \cdot 10^{-5} m$)

anderen der 2.3-Verbindungen auch stark ab. Auch der Dimethyläther der 2.5-Verbindung löst sich in konz. Schwefelsäure nur rot, etwas bläulichiger als das freie Hydrochinon.

D. Zinntetrachlorid-Addukt des Diphenylechinofurans

Mit 1 Mol. Zinntetrachlorid bildet Diphenylechinofuran in Toluol ein Additionsprodukt von intensiv rotvioletter Farbe. Das Spektrum (Abbild. 2) einer Toluollösung mit überschüssigem Zinntetrachlorid zeigt eine ganz andere

Absorption als die Lösungen des Chinofurans und des 1.4-Dimethoxy-2.3-dibenzoyl-benzols in konz. Schwefelsäure.

Bei einfachen Chinonen ist die Absorption der Schwefelsäurelösungen und der Zinntetrachlorid-Addukte sehr ähnlich befunden worden^{5b)}. Beim Chinofuran greift die Schwefelsäure also vermutlich nicht nur an den Carbonylgruppen, sondern auch am Furanteil an (vergl. X und XII). Das Zinntetrachlorid-Addukt des 2.3-Dibenzoyl-hydrochinon-dimethyläthers wie des 2.5-Dibenzoyl-hydrochinon-dimethyläthers ist nur gelb.

E. 2.5-Diphenyl-3.4-chinofuran und 2.4-Dinitrophenylhydrazin

In alkoholischer Lösung reagiert das Chinofuran mit Dinitrophenylhydrazin, das, in 50-proz. Schwefelsäure gelöst, zugesetzt wird, beim $\frac{1}{2}$ stdg. Kochen unter Bildung eines tiefroten Kondensationsprodukts. Nach der Analyse ist ein Sauerstoffatom durch die Gruppe $=N-NH-C_6H_3(NO_2)_2$ ersetzt. Ob ein richtiges Monophenylhydrazon oder die isomere *p*-Hydroxy-azo-Verbindung vorliegt^{5c)}, konnten wir noch nicht mit Sicherheit entscheiden. Auch der Eintritt des Dinitrophenylhydrazonrestes an Stelle des Brückensauerstoffs wäre denkbar. Trockenes Pyridin löst rot, doch schon einige Tropfen Wasser vertiefen die Farbe zu Blau, der Farbe der Salze, die auch mit alkoholischen Alkalien entstehen. Auch beim längeren Kochen mit großem Überschuß des Reagens tritt kein zweites Molekül Dinitrophenylhydrazin ein.

Beschreibung der Versuche

A. Darstellung von 2.5-Diphenyl-3.4-chinofuran (V)

1. Die Kondensation von Hydrochinon und Benzoin in 73-proz. Schwefelsäure²⁾: Nach Dischendorfs Vorschrift wurde zunächst die rohe Mischung von *lin.* und *ang.* Benzo-tetraphenyl-difuran (III u. IV) hergestellt, die Benzolmutterlaugen der 1. und 2. Umkristallisation stark eingeengt und mit Tierkohle zur Entfärbung gekocht. Aus der filtrierten, fast farblosen Lösung fiel nach dem Versetzen mit Alkohol ein schwach gelbes, kristallines Produkt vom Schmp. 234–243°; Ausb. 10–12 g aus 100 g Benzoin.

Ohne nach Dischendorfer zu fraktionieren, oxydierten wir nach seiner Vorschrift in siedendem Eisessig mit Chromsäure-anhydrid. Nach starkem Einengen wurde durch Eingießen in heißes Wasser gefällt, gewaschen und getrocknet: 12.7 g schwachgelbes Gemisch der Dibenzoate von 2.3- und 2.5-Dibenzoyl-hydrochinon. Schmp. 200 bis 230° (Ausb. 93% d. Th.).

Die Verseifung und der Ringschluß zum Diphenylchinofuran wurden in Abänderung unseres früheren Verfahrens (II. Mitteil.¹⁾) jetzt zur Vermeidung von Schmierbildung mit 120 g konz. Schwefelsäure bei -15° durch 1 stdg. Rühren ausgeführt. Die Zugabe des Dibenzoatgemisches erfolgte in kleinen Portionen, schließlich wurde die tief blau-violette Lösung allmählich in 1 l Eiswasser eingetragen und dabei durch Einwerfen von Eisstückchen die Temperatur möglichst niedrig gehalten. Die orangefarbene Fällung wurde abfiltriert und in 2*n* NaOH kalt digeriert, wobei das durch Verseifung entstandene 2.5-Dibenzoyl-hydrochinon rot in Lösung ging. Der alkali-unlösliche braunorange Rückstand aus 12–13 g obigen Gemisches ist 3–3.5 g rohes Diphenylchinofuran, das

^{5b)} K. H. Meyer, Ber. dtsch. chem. Ges. **41**, 2568 [1908].

^{5c)} Vergl. zu dieser Frage die Arbeiten von W. Borsche, Liebigs Ann. Chem. **334**, 143 [1904]; **357**, 173 [1907].

nach zweimaligem Umkristallisieren aus Alkohol mit ganz wenig Tierkohle richtige Analysenzahlen gab.

Bei der früheren Arbeitsweise sind mikroskopisch neben den orangen Kristallen noch einzelne weiße Körnchen von 2,5-Dibenzoyl-hydrochinon-dibenzoat zu bemerken, die auch bei 5maligem Umkristallisieren aus Alkohol nicht verschwinden. Durch abwechselndes Kristallisieren aus Benzol, Essigester und Alkohol lassen sie sich schließlich entfernen, bei 1stdg. Verseifung mit konz. Schwefelsäure von 15° dürfen sie nicht auftreten, was einen großen präparativen Vorteil darstellt. Aus 100 g Benzoin wurden 2,4 g reines Diphenylchinofuran (3,4% d. Th.) erhalten, wobei immer in Ansätzen von 20 g Benzoin gearbeitet wurde, da größere Ansätze geringere Ausbeuten ergaben.

2. Die Trennung von 2,5- und 2,3-Dibenzoyl-hydrochinon-dibenzoat mit höchstprozentiger Ameisensäure gelingt nach Dischendorfer und Limontschew³⁾, da durch dieses Reagens nur die 2,5-Verbindung verseift und gelöst wird. Mit der 30fachen Menge 99,7-proz. Ameisensäure sind wir allerdings bei 16stdg. Kochen nach den genannten Autoren nicht zum Ziel gekommen, sondern erst nach 28 Stunden. Da die Autoren nicht angeben, wie sie ihre 100-proz. Ameisensäure gemacht haben, wählten wir den Weg von M. Hamel⁶⁾, wobei Natriumformiat in 98–100-proz. Ameisensäure (Merck) suspendiert und mit Schwefelsäure-monohydrat destilliert wurde. Dabei erhielten wir eine 99,7-proz. Säure.

Weicht man durch Verwendung stärker wasserhaltiger Ameisensäure von der Vorschrift ab, so geht die verseifende Wirkung stark zurück. Schon mit der Merckschen 99-proz. Säure waren nach 21stdg. Kochen nur 57% des Dibenzoats verseift.

3. Kondensation von Hydrochinon und Benzoin mit Hilfe von Borsäure-anhydrid: Nach Dischendorfer und Limontschew³⁾ muß man annehmen, daß auch mit Borsäure-anhydrid statt 73-proz. Schwefelsäure ein Gemisch von *lin.* und *ang.* Benzo-tetraphenyl-difuran entsteht, das die Autoren nach der Chromsäureoxydation mit 100-proz. Ameisensäure auf 2,5-Dibenzoyl-hydrochinon und 2,3-Dibenzoyl-hydrochinon-dibenzoat aufarbeiteten.

Wir haben 4 Versuche mit Borsäure-anhydrid – genau nach obiger Vorschrift – unternommen:

1. mit einem älteren Laboratoriumspräparat von Anhydrid
2. mit einem im Eisentiegel selbst erschmolzenen Borsäure-anhydrid
3. mit einem frisch von Merck bezogenen Präparat, das im Eisenmörser gepulvert worden war
4. mit demselben Merckschen Präparat, das in der Porzellan-Kugelmühle gepulvert worden war.

Bei allen Ansätzen wurden sehr gute Ausbeuten an 2,5-Dibenzoyl-hydrochinon-dibenzoat erhalten. Es war aber weder mit 99,7-proz. Ameisensäure noch mit konz. Schwefelsäure möglich, aus dem Rohprodukt wägbare Mengen von 2,3-Dibenzoyl-hydrochinon-dibenzoat bzw. 2,5-Diphenyl-3,4-chinofuran zu isolieren. Letzteres war auch nicht einmal qualitativ mit konz. Schwefelsäure nachzuweisen. Daher haben wir zur Darstellung des Chinofurans auf das ältere Dischendorfersehe Verfahren mit 73-proz. Schwefelsäure zurückgegriffen (s. oben).

B. Aufspaltung des Diphenylchinofurans mit Säureanhydriden und etwas Schwefelsäure

1. Versuche mit Acetanhydrid und Schwefelsäure: 0,1 g Chinofuran wurden in 30 ccm Acetanhydrid bei Raumtemperatur gelöst und unter Kühlung mit Leitungswasser von 11–12° aus der Mikrobürette 0,5 ccm konz. Schwefelsäure tropfenweise zugegeben, worauf die Farbe von Orange nach Dunkelorange bis Rotbraun umschlug. Das Ende der Reaktion gab sich nach 30–48 Stdn., je nach der Zimmertemperatur, durch starke und nicht mehr zunehmende Aufhellung der Lösung zu schwach Hellorange zu erkennen. Nun wurde in 200 ccm Eiswasser eingerührt, die farblose bis schwach

⁶⁾ Collegium 1905, 147; ref. nach C. 1905 I, 1701.

gelbliche Fällung mit einer Lösung von Hydrogencarbonat und mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen bei 70° wurden 127 mg einer schwach gelb gefärbten, kristallinen Substanz isoliert, die einer Rohausbeute von 95% an 2,3-Dibenzoyl-hydrochinon-diacetat entsprachen. Um analysenreine Substanz zu erhalten, muß das Rohprodukt, das etwas zu wenig Kohlenstoff zeigt, nacheinander aus verd. Aceton, Alkohol und Petroläther umkristallisiert werden. Die farblosen Blättchen von meist rhombischem Umriß zeigen alle von Dischendorfer und Limontschew bereits beschriebenen Reaktionen. Ausb. 80 mg (60% d. Th.) gegenüber 20 mg (15% d. Th.) beim Wärmeverfahren von Limontschew.

$C_{24}H_{18}O_6$ (402.4) Ber. C 71.63 H 4.51 Gef. C 71.56 H 4.51

Bei der üblichen Schmelzpunktsbestimmung im Röhrchen schmilzt das Präparat bei 165°. Im Monoskop beobachtet man aber, daß ein wechselnder Anteil der Substanz schon bei 143° schmilzt, der überwiegende Rest dann scharf bei 165°. Weder häufiges Umkristallisieren noch Sublimation unter stark vermindertem Druck ändern daran etwas, auch ein nach dem Wärmeverfahren oder ein bei -30° dargestelltes Produkt zeigt das gleiche Verhalten, so daß man an Dimorphismus denken kann.

Im Mineralogischen Institut der Universität Erlangen wurden die Kristalle untersucht, wofür wir Hrn. Prof. Dr. Th. Ernst und Hrn. Dr. W. Lindemann unseren verbindlichsten Dank sagen. Sie teilten uns darüber folgendes mit:

„Das Präparat läßt zwei verschiedene Phasen erkennen, die innig miteinander verwachsen sind. Besonders bei der Einbettung in Methylenjodid zeigen die beiden Kristallarten verschiedene Löslichkeit und unterschiedliches, wenn auch ähnliches kristallophtisches Verhalten.

Die gegen Lösungsmittel beständigeren, einheitlich bei 143° schmelzenden Kristalle zeigen Rautenform mit einem spitzen Winkel von 77°. Die Brechungsquotienten für diese Rauten wurden mit $n_x' = 1.5592$ und $n_y' = 1.6880$ bestimmt. Der optische Charakter ist zweiaxig negativ, $2\nu \sim 70^\circ$, $\epsilon > \nu$.

Auch die andere Kristallform ist zweiaxig, mit etwas verschiedenem Brechungsquotienten und daher auch im Relief unterschiedlich. Genauere Bestimmungen konnten bei der schnellen Löslichkeit nicht durchgeführt werden.“

2. Versuch mit Benzoesäure-anhydrid und Schwefelsäure: 100 mg Chino-furan wurden in überschüss. geschmolzenes Benzoesäure-anhydrid (ca. 5 g) eingetragen und im siedenden Wasserbad die vollständige Lösung abgewartet. Die tieforange Schmelze wurde tropfenweise mit konz. Schwefelsäure zersetzt, wobei wie oben Farbveränderung nach tief Braunrot eintrat. Im Verlauf von 15–20 Min. unter fort-dauerndem Erwärmen auf dem siedenden Wasserbad trat allmählich wieder Farbaufhellung ein. Nach Zufügung von im ganzen 0.2 cem Schwefelsäure aus der Mikrobürette trat keine Farbvertiefung mehr auf. Es wurde noch 15 Min. erwärmt, dann erkalten gelassen, pulverisiert und in 80–100 cem 2*N* NaOH eingetragen. Nach Weglösen des Benzoesäure-anhydrids und gründlichem Waschen mit Wasser, dem einige Tropfen Salzsäure zugesetzt waren, resultierten 147 mg eines schwach orange gefärbten Kristallisats, Rohausbeute 84%, bez. auf 2,3-Dibenzoyl-hydrochinon-dibenzoat; aus Eisessig und Methanol umkristallisiert, 94 mg dünne farblose Nadeln vom Schmp. 176° (54% d. Th.). Das Präparat zeigt alle von Dischendorfer angegebenen Eigenschaften²⁾.

$C_{34}H_{22}O_6$ (516.5) Ber. C 77.54 H 4.21 Gef. C 77.87 H 4.19

C. Methylierung des 2,3-Dibenzoyl-hydrochinons (II)

0.1 g des Hydrochinons II wurden in 8 cem 0.5-proz. Natronlauge gelöst, die weitere Reaktion wegen der Luftempfindlichkeit der Alkalilösungen von Diaroylhydrochinonen³⁾ unter Stickstoff durchgeführt. Bei 60–65° wurden unter kräftigem Schütteln 150–170 mg Dimethylsulfat allmählich zugegeben, wobei die Lösung verblaßte und schließlich annähernd farblos wurde. Nach weiterem 1/2 stdg. Erwärmen auf 60–65° wurde das abgeschiedene Produkt abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Aus verd. Alkohol, verd. Aceton, Cyclohexan farblose, feine Nadeln vom Schmp. 191–192°.

²⁾ O. Dischendorfer, K. Lercher u. J. Marek, *Mh. Chem.* 80, 333 [1949].

In Äther ist die Substanz mäßig löslich, in Petroläther fast unlöslich, andere organische Solvenzien lösen schon kalt leicht. In konz. Schwefelsäure lösen sich die Kristalle augenblicklich mit intensiv blauer Farbe, deutlich tiefer als die mehr violette des Chinofurans. Beim Eingießen der blauen Lösung in Wasser fällt unverändertes Ausgangsprodukt vom Schmp. 191–192° aus, auch bei 2stdg. Einwirkung der Säure wird kein Methanol abgespalten.

$C_{22}H_{18}O_4$ (346.4) Ber. C 76.28 H 5.23 OC_6H_5 17.91 Gef. C 76.59 H 5.45 OC_6H_5 18.45

D. Additionsprodukt von 2,5-Diphenyl-3,4-chinofuran mit Zinn-tetrachlorid

In der eben nötigen Menge (5–7 ccm) absolut wasserfreien Toluols wurden 80 mg Chinofuran kalt gelöst und zu dieser orangefarbenen Lösung langsam tropfenweise eine Lösung von 4–5 Tropfen frisch dest. Zinntetrachlorids in 2 ccm Toluol zugefügt, wobei die Farbe in dunkles Rot umschlug. In der Kühltruhe bei -15° begann alsbald die Abscheidung tief rotvioletter Kristalle, deren Menge sich durch Zusatz von trockenem Petroläther noch vermehren ließ. Unter Feuchtigkeitsausschluß wurde die Substanz auf einer für mikroanalytische Zwecke gelieferten Glasfritte G 3 von Schott & Gen., Jena, abgesaugt, 2mal mit Petroläther gewaschen und über Paraffinschnitzeln i. Vak. getrocknet. Ausb. 99 mg (67% d. Th.).

$C_{20}H_{12}O_3 \cdot SnCl_4$ (560.8) Ber. Chinofuran 53.54 Sn 21.16 Cl 24.71

Gef. Chinofuran 53.19 Sn 22.36 Cl 24.48

Zur Analyse wurde die Substanz mit verd. Salpetersäure zerlegt, das abgeschiedene Chinofuran abgesaugt, das Filtrat auf 100 ccm aufgefüllt, die Hälfte der Lösung auf Chlorion nach Volhard, die andere Hälfte zur Bestimmung des Zinns als SnO_2 verarbeitet. Die Substanz ist außerordentlich hygroskopisch.

E. Reaktionsprodukt des Diphenyl-chinofurans mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin

Zu einer Lösung von 100 mg Chinofuran in 70–80 ccm siedendem Alkohol fügte man unter weiterem Kochen 7 ccm einer Lösung zu, die aus 0.4 g 2,4-Dinitrophenylhydrazin durch Auflösen in 2 ccm konz. Schwefelsäure + 3 ccm Wasser und Eingießen in 10 ccm Alkohol bereitet worden war. Sofort trat Rotbraunfärbung auf, allmählich schied sich ein tiefgefärbter, amorpher Niederschlag ab, der nach $\frac{1}{2}$ stdg. Kochen heiß abgesaugt wurde. Man wusch auf der Nutsche mit kaltem Alkohol und kristallisierte öfters aus Benzol und Toluol um. Ausb. 92 mg (55% d. Th.) dunkelrote, goldglänzende derbe Nadeln; Schmp. 262° unter Braunfärbung.

Die Analyse zeigt, daß bei der Reaktion 1 Mol. Wasser ausgetreten ist:

$C_{26}H_{16}O_6N_4$ (480.4) Ber. C 64.99 H 3.35 N 11.66 Gef. C 65.22 H 3.35 N 11.59

Die Kristalle sind unlöslich in Petroläther und Alkohol. Siedender Essigester löst wenig, Benzol, Toluol heiß leicht, kalt mäßig, Pyridin schon kalt leicht. Wasserfreies Pyridin löst dunkelrot, auf Zugabe von 2–3 Tropfen Wasser tiefblau. Alkoholische Lauge löst ebenfalls dunkelblau, wäßrige nicht, konz. Schwefelsäure löst dunkelgrün. Bei kurzem Stehenlassen mit Acetanhydrid und etwas Schwefelsäure erfolgt keine Veränderung im Gegensatz zum Chinofuran.

Alle Schmelzpunkte wurden mit dem „Monoskop IV“ – Mikro-Schmelzpunktsapparat der Fa. H. Bock, Frankfurt a. M. – ausgeführt und liegen um 2° tiefer als die im Röhrchen gemessenen. Die Mikroanalysen stammen aus dem Mikroanalytischen Laboratorium Alfred Bernhardt, Mülheim/Ruhr.

F. Messungen der Absorptionsspektren

Die Absorptionsspektren wurden mit dem Zeiß-Opton-Spektrographen M4 Q aufgenommen, für dessen Überlassung das Institut der Deutschen Forschungsgemeinschaft den besten Dank ausspricht.

Das als Lösungsmittel verwendete Cyclohexan wurde nach G. Hesse und H. Schildknecht⁸⁾, das Toluol nach M. Pestemer⁹⁾ gereinigt. Die chemisch reine konz. Schwefelsäure wurde nicht weiter gereinigt.

Die Lage der Absorptionsmaxima sowie die Konzentrationen der jeweils zur Messung gelangten Lösungen gehen aus den Abbild. 1-3 bzw. aus den Tafeln 1 und 2 hervor.

Tafel 1. $\lambda_{\max}$ -Werte und zugehörige Extinktion von Diphenylchinofuran und 1.4-Dimethoxy-2.3-dibenzoyl-benzol in Cyclohexan

Chinofuran in Cyclohexan ($2.10 \cdot 10^{-5} m$)	1.4-Dimethoxy-2.3-dibenzoyl-benzol in Cyclohexan ($1.64 \cdot 10^{-5} m$)
230 m μ (log ϵ 4.56)	217 m μ (log ϵ 4.32)
334 „ („ 4.24)	247 „ („ 4.45)
430 „ („ 3.85)	315 „ („ 3.46)

Tafel 2. $\lambda_{\max}$ -Werte und zugehörige Extinktion von Chinofuran, 1.4-Dimethoxy-2.3-dibenzoyl-benzol und 2.5-Dibenzoyl-hydrochinon in konz. Schwefelsäure sowie von Diphenylchinofuran + überschüss. SnCl_4 in Toluol

Chinofuran in konz. H_2SO_4 ($1.7 \cdot 10^{-8} m$)	1.4-Dimethoxy-2.3-dibenzoyl-benzol in konz. H_2SO_4 ($1.49 \cdot 10^{-5} m$)	Chinofuran + über- schüss. SnCl_4 in Toluol ($3.53 \cdot 10^{-5} m$)	2.5-Dibenzoyl-hy- drochinon in konz. H_2SO_4 ($1.96 \cdot 10^{-5} m$)
284 m μ (log ϵ 4.27)	289 m μ (log ϵ 4.28)	510 m μ (log ϵ 3.77)	260 m μ (log ϵ 3.94)
363 „ („ 3.85)	355 „ („ 3.92)		302 „ („ 4.11)
410 „ („ 3.81)	420 „ („ 3.71)		355 „ („ 4.26)
505 „ („ 4.34)	520 „ („ 4.28)		500 „ („ 3.77)
620 „ („ 4.58)	655 „ („ 4.46)		

⁸⁾ Angew. Chem. **67**, 737 [1955].

⁹⁾ Angew. Chem. **63**, 118 [1951].

SONDERDRUCK AUS
JUSTUS LIEBIGS ANNALEN DER CHEMIE

Über Indigofarbstoffe VI *

ÜBER DEN OPTISCHEN NACHWEIS DER REVERSIBLEN BILDUNG
VON CIS-INDIGOFARBSTOFFEN DURCH BELICHTUNG

VON RUDOLF PUMMERER und GÜNTHER MARONDEL

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen

Liebigs Ann. Chem. 602, 228–232 (1957)

VERLAG CHEMIE · GMBH · WEINHEIM / BERGSTR.

Über Indigofarbstoffe VI *

ÜBER DEN OPTISCHEN NACHWEIS DER REVERSIBLEN BILDUNG
VON CIS-INDIGOFARBSTOFFEN DURCH BELICHTUNG

von RUDOLF PUMMERER und GÜNTHER MARONDEL

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen

Eingegangen am 12. Dezember 1956

Beim *N,N'*-Dimethyl-indigo, seinem 5.7.5'.7'-Tetrabrom-Derivat und beim *N,N'*-Diäthyl-indigo erfolgt in Chloroform und in Tetrachlorkohlenstoff durch Orangebelichtung eine reversible Veränderung des Absorptionsspektrums, die als teilweise Umlagerung der *trans*- in die *cis*-Form gedeutet wird. Die Polarität in den basischen *N,N'*-Dialkyl-indigos ist also nicht so groß, daß die intramolare Anziehung zwischen negativ geladenem Sauerstoff und positiv geladenem Stickstoff die *trans*-Formen vollkommen fixiert. Beim *N*-Monomethyl- und *N*-Monoäthyl-indigo ist das vermutlich durch eine Wasserstoffbrücke der Fall, da hier ebensowenig wie beim Indigo eine Umlagerung durch Belichtung gelingt.

G. M. WYMAN und W. R. BRODE ¹⁾ ist es gelungen, beim Thioindigo und bei einigen seiner Derivate durch Orangebelichtung reversible Veränderungen der Absorptionsspektren herbeizuführen, in zwei Fällen durch nachfolgende chromatographische Adsorption sogar Thioindigofarbstoffe der *cis*-Reihe zu isolieren. In der Indigoreihe ist man so noch nicht zu *cis*-Farbstoffen gekommen, jedoch fanden W. R. BRODE, E. G. Pearson und G. M. WYMAN ²⁾ auch beim *N,N'*-Diacetylindigo eine starke reversible Veränderung des Absorptionsspektrums; ein neues Band bei 430 m μ lag sehr nahe dem Hauptband des Oxalylindigos ($\lambda_{\max}$ 436 m μ).

Im Augustheft des J. Amer. chem. Soc. teilen J. WEINSTEIN und G. M. WYMAN ³⁾ mit, daß ihnen auch beim *N,N'*-Dimethylindigo mittels der für kurzlebige Umlagerungsprodukte früher erprobten „Shutter-Illumination“ ⁴⁾ der optische Nachweis einer *cis*-Form gelungen ist, die sich in Benzol bei Raumtemperatur schon in 30 Sek. in die *trans*-Form umlagert.

R. PUMMERER und F. MEININGER ⁵⁾ haben 1954 eine ergiebige Methode zur Darstellung *N,N'*-alkylierter Indigofarbstoffe mitgeteilt, die viel bequemer ist als

*) 1.— V. Mitteilung: Liebigs Ann. Chem. **544**, 206 (1940); Ber. dtsch. chem. Ges. **75**, 1072 (1942); Chem. Ber. **80**, 242 (1947); Liebigs Ann. Chem. **590**, 173 (1954); **590**, 195 (1954).

1) J. Amer. chem. Soc. **73**, 1487 (1951).

2) J. Amer. chem. Soc. **76**, 1034 (1954).

3) J. Amer. chem. Soc. **78**, 4007 (1956).

4) J. H. GOULD und W. R. BRODE, J. opt. Soc. America **42**, 380 (1952) [C.A. **46**, 7446 (1952)].

5) Liebigs Ann. Chem. **590**, 173 (1954).

diejenige von L. ETINGER und P. FRIEDLÄNDER ⁶⁾, welche die amerikanischen Forscher benützten. Infolgedessen haben wir bei unseren Arbeiten über den Feinbau des Indigos auch die *N,N'*-Dialkyl-Verbindungen ausgiebig herangezogen und deren Absorptionsspektren mitgeteilt ^{6a)}.

Die Belichtung mit Orangelicht haben wir beim *N,N'*-Dimethylindigo, beim Diäthyl-Derivat und beim 5.7.5'.7'-Tetrabrom-*N,N'*-dimethylindigo studiert. Wir teilen unsere, zum Teil schon über 1 Jahr zurückliegenden Ergebnisse mit, um die Befunde von J. WEINSTEIN und G. M. WYMAN ³⁾ zu bestätigen und zu erweitern.

Indigo läßt sich nach W. R. BRODE und G. M. WYMAN ²⁾ ebensowenig wie Tetrabrom-indigo in Lösung durch Belichtung umlagern; auch ein gemischter Indol-thionaphthen-indigo, der also nur eine NH-Gruppe enthält, war vollkommen beständig gegen Orangebelichtung. Wir können hinzufügen, daß auch der *N*-Monomethyl- und der *N*-Monoäthyl-indigo keine Veränderung ihrer Absorption nach Belichtung zeigen. Die von den amerikanischen Autoren angenommene Stabilisierung der *trans*-Form durch 1 bzw. 2 Wasserstoffbrücken ⁷⁾ erscheint uns einleuchtend. Es ist dann klar, daß sich Diacetylindigo ähnlich wie Thioindigo verhält.

Verschieden ist die Lage bei den *N,N'*-Dialkyl-indigos, wo bei Annahme einer polaren Formel, z. B. nach F. ARNDT und B. EISTERT ⁸⁾ oder nach R. KUHN ⁹⁾, auch eine Stabilisierung der *trans*-Form erfolgen könnte. Deshalb erschienen uns Versuche an diesen Indigoiden wichtig, bei denen Wasserstoffbrücken zur Stabilisierung nicht in Frage kommen ¹⁰⁾.

In Benzollösung ließ sich beim *N,N'*-Dimethylindigo durch die Orangebelichtung keine Veränderung der Absorption erkennen, was nach den Angaben von J. WEINSTEIN und G. M. WYMAN ³⁾ (rasche Rückumlagerung der *cis*-Form!) nicht wundernimmt. Auch in Pyridin und Brombenzol fanden wir keine Veränderung durch die Belichtung. Dagegen war eine Veränderung in Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform und Methylenchlorid zu beobachten, da hier offenbar die Rückumlagerung langsamer verläuft, so daß sie auch mit unserer Apparatur verfolgt werden konnte. In *Tetrachlorkohlenstoff* waren z. B. im Dunkeln nach 5 1/2 Stdn. erst 57 % des Photoproduktes rückumgelagert, anderen Tags (nach 18 Stdn.) 100 %. Der Durchschnittseffekt bei

⁶⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. **45**, 2074 (1912).

^{6a)} R. PUTMERER, F. MEININGER, G. SCHROTT und H. WAGNER, Liebigs Ann. Chem. **590**, 195 (1954).

⁷⁾ Frühere Befürworter solcher Wasserstoffbrücken waren W. MADELUNG [vgl. W. MADELUNG, Angew. Chem. **34**, 487 (1921)], R. SCHOLL [vgl. W. MADELUNG und O. WILHELM, Ber. dtsh. chem. Ges. **57**, 237 (1924), Fußnote 1].

⁸⁾ vgl. B. EISTERT, *Tautomerie und Mesomerie*, Verlag Enke, Stuttgart 1938, S. 189. Diese Formel enthält einen „chinoiden“ und einen benzoiden Pyrrolkern, also ein merichinoides Prinzip zur Erklärung der Farbe.

⁹⁾ Naturwissenschaften **20**, 618 (1932).

¹⁰⁾ Man müßte höchstens die Wasserstoffbrücken von den Wasserstoffatomen der *N*-Methylgruppen herleiten, was aber gewagt erscheint. Im Raummodell werden allerdings diese Wasserstoffatome direkt gegen den Carbonylsauerstoff gepreßt. Eine Drehbarkeit um die zentrale Bindung ist möglich.

den von uns untersuchten 3 Dialkylindigo-Farbstoffen liegt zwischen 5.6 und 24.3 % Umlagerungsprodukt (nach J. WEINSTEIN und G. M. WYMAN³) in Benzol 16.6 %), gemessen an der jeweiligen Hauptbande im Sichtbaren und im UV (Tab. 1). Die Beobachtungen am *N,N'*-Dimethylindigo gibt Abbildung 1 wieder.

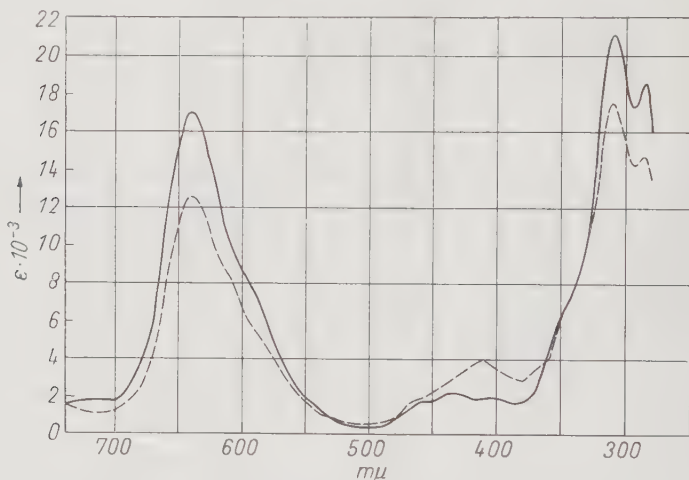


Abbildung 1. Absorptionsspektren von *N,N'*-Dimethyl-indigo

— in CCl_4 ($1.70 \cdot 10^{-5} \text{m}$), — — in CCl_4 nach 20 Min. Orangelichtung ($\lambda > 550 \text{m}\mu$)

Sehr bemerkenswert ist eine Erhöhung von ϵ um 40—94 % bei $410 \text{m}\mu$, wo die ursprüngliche Kurve nur einen ϵ -Wert von $2 \cdot 10^3$ aufweist. Beim Diäthyl- und Dimethyl-tetrabromindigo liegt die entsprechende Stelle mit erhöhter Extinktion bei 430 bzw. $440 \text{m}\mu$, also ganz nahe dem Maximum des gelben Oxalylindigos ($436 \text{m}\mu$). Auch die in der V. Mitteilung¹⁾ beschriebene Absorption eines wirklichen *cis*-Indigo-farbstoffes, des *N,N'*-Äthylen-indigos, zeigt bei $410 \text{m}\mu$ eine beträchtlich höhere Extinktion als der *N,N'*-Dimethylindigo.

Der *N,N'*-Dimethyl-5,7,5',7'-tetrabromindigo wurde deshalb mit herangezogen, weil hier durch die starke Bromsubstitution eine Verringerung der Basizität der Stickstoffatome — und damit auch des polaren Charakters des Farbstoffs — zu erwarten war, die zur Stabilisierung der *trans*-Form beizutragen schien. In Chloroform verhält sich dieser Farbstoff wie Dimethyl-indigo. Zum Unterschied von diesem zeigt aber das Tetrabrom-Derivat in Benzol eine langsamere Rückumlagerung des Photoproduktes. Wir konnten hier auch mit unserer Apparatur eine Umlagerung durch Orangelicht feststellen, die bei den Hauptbanden im UV und im Sichtbaren 5.16 bzw. 14.5 % betrug, während die Zunahme bei $440 \text{m}\mu$ 16.8 % ausmachte.

Tabelle 1. Änderungen der Extinktion durch Orangebelichtung

Farbstoff und Lösungsmittel	$\lambda_{\max}$ (m μ)	$\varepsilon \cdot 10^{-3}$		% Erniedrigung bzw. Erhöhung von $\varepsilon \cdot 10^{-3}$ nach Belichtung
		vor Belichtung	nach	
<i>N,N'</i> -Dimethylindigo				
in Chloroform ($2.71 \cdot 10^{-5}$ m)	300	20.25	16.38	-19.1
	430	1.85	2.65	+43.2
	650	13.66	11.38	-16.6
in Tetrachlorkohlenstoff ($1.70 \cdot 10^{-5}$ m)	310	21.12	17.49	-17.1
	410	2.00	3.87	+94.4
	640	17.02	12.61	-26.9
<i>N,N'</i> -Diäthylindigo				
in Chloroform ($2.06 \cdot 10^{-5}$ m)	300	19.84	15.00	-24.3
	430	1.95	2.66	+37.8
	660	11.22	7.59	-32.3
in Tetrachlorkohlenstoff ($1.78 \cdot 10^{-5}$ m)	310	19.61	18.49	-5.7
	430	2.24	3.36	+50.0
	660	13.84	11.21	-19.0
in Methylenchlorid ($2.10 \cdot 10^{-5}$ m)	305	20.69	19.53	-5.6
	430	2.25	2.92	+29.7
	660	13.08	11.99	-8.3
<i>N,N'</i> -Dimethyl-tetrabromindigo				
in Chloroform ($1.04 \cdot 10^{-5}$ m)	310	23.87	21.01	-11.9
	440	1.91	2.67	+39.7
	660	14.33	11.46	-20.0
in Benzol ($1.01 \cdot 10^{-5}$ m)	317	23.43	22.21	-5.16
	440	3.02	3.53	+16.8
	660	16.55	14.14	-14.5

Nach den bisherigen Erfahrungen scheint sicher zu sein, daß sich Indigoide mit NH-Gruppen nicht umlagern lassen. Daß bei unseren Versuchen die optische Veränderung auf der reversiblen Umlagerung zu einer *cis*-Form beruht, wie sie auch J. WEINSTEIN und G. M. WYMAN³⁾ annehmen, ist die wahrscheinlichste Erklärung, die durch das Auftreten einer neuen Bande bei 410—440 m μ besonders gestützt wird. Die Sicherung dieser Deutung durch Isolierung einer *cis*-Form ist noch nicht gelungen, da *N,N'*-Dimethyl-indigo bei der Adsorption an Aluminiumoxyd sehr unbeständig ist.

Die Frage der Wasserstoffbrücken und des Gewichts verschiedener mesomerer Grenzformen der Indigofarbstoffe wird durch Messung unserer Präparate im IR-Gebiet auf unsere Bitte hin im Institut für Physikalische Chemie der Universität Freiburg/Br. weiter verfolgt.

Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT und Herrn Prof. K. ANDRESS, Erlangen, danken wir bestens für die Überlassung des Spektrographen.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die *Belichtungen* geschahen mit vorgeschaltetem Schottischem Glasfilter OG 2 ($d = 2$ mm; $\lambda > 550$ m μ) 15 Min. lang mit einer Projektor-Lampe von 375 Watt. Gemessen wurde danach die Absorption im Zeiß-Opton-Spektrographen M4Q mit Quarzküvetten ($d = 1$ cm).

Von den benutzten *Lösungsmitteln* wurden Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform und Methylenchlorid nach M. PESTEMER¹¹⁾ gereinigt, das Benzol durch Chromatographie an Aluminiumoxyd (basisch, Aktivitätsgrad I¹²⁾) nach G. WOHLLEBEN¹³⁾. Um Oxydationsvorgänge oder Rückoxydation nach etwaiger Reduktion auszuschließen, wurden alle Lösungsmittel vor der Verwendung unter Kohlendioxyd ausgekocht und auch die Messungen in CO₂-Atmosphäre ausgeführt. Daß partielle Reduktion, etwa durch Chloroform, zu Indigweiß keine Rolle spielt, wurde außerdem durch die Messung der Absorption von *Tetramethyl-indigweiß* dargetan. Dieses hat Maxima bei 245 m μ ($\epsilon = 35.33 \cdot 10^3$) und 307 m μ ($\epsilon = 17.4 \cdot 10^3$); in der fraglichen Gegend von 410–440 m μ ist die Extinktion praktisch null. *Dehydroindigo* hat $\lambda_{\max}$ 450, 350, 280 m μ und wird durch Orangebestrahlung irreversibel verändert.

¹¹⁾ Angew. Chem. **63**, 118 (1951).

¹²⁾ Firma G. WOELM, Eschwege.

¹³⁾ Angew. Chem. **67**, 741 (1955).

Lebenslauf

Am 6. Oktober 1927 wurde ich als Sohn des am 20. Dezember 1931 verstorbenen Regierungs-Obersekretärs Paul Marondel und seiner Ehefrau Emilie, geb. Rzesnitzek in Oppeln O./Schlesien geboren.

Von 1934 bis 1938 besuchte ich die kath. Volksschule in Oppeln und trat dann an die Moltke-Oberschule für Jungen über. Ich unterbrach die Schulzeit für kurze Zeit, als ich im August 1943 als Luftwaffenhelfer eingezogen wurde. Auf Grund einer dori zugezogenen Erkrankung wurde ich 1944 entlassen. Ich konnte die Schulausbildung fortsetzen, bis ich im Januar 1945 meine Heimatstadt verlassen mußte. Ich wurde nach Kothmaissling b. Cham/Bay. evakuiert.

Nach Wiederaufnahme des Unterrichts an der Oberrealschule in Cham besuchte ich diese vom 21. Januar 1946 bis zur Ablegung der Reifeprüfung im Juli 1947.

Nach Ableistung eines halbjährigen Aufbaudienstes an der Universität Erlangen begann ich im Sommersemester 1948 das Studium der Chemie. Im Februar 1952 legte ich die Diplom-Chemiker-Vorprüfung und im Juli 1954 die Diplom-Chemiker-Hauptprüfung ab. Dann war ich auf Anregung und unter der Leitung von Herrn Professor Dr. R. Pummerer mit der Anfertigung vorliegender Arbeit beschäftigt.

Seit dem 31. März 1956 bin ich mit Fräulein Gisela Heinisch verheiratet.

